

(51)

Int. Cl.:

D 06 n

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

#4

Deutsche Kl.: 81-2

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1419 149

Aktenzeichen: P 14 19 149.2 (P 23899)

Anmeldetag: 17. November 1959

Offenlegungstag: 12. Dezember 1968

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: —

(33)

Land: —

(31)

Aktenzeichen: —

(54)

Bezeichnung: Schmiegsames, wasserdampfdurchlässiges flächiges Gebilde und Verfahren zur Herstellung desselben

(61)

Zusatz zu: 1 419 148

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del. (V. St. A.)

Vertreter: Abitz, Dr.-Ing. Walter, Patentanwalt, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Hollowell, Joseph Lee, Cornwall-on-Hudson, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 9. 1. 1968

ORIGINAL INSPECTED

12.68 809 812/1087

8 100

Patentanwalt
DR.-ING. WALTER ABITZ
München

1419149



17. November 1959

FFD-645C

E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY
10th and Market Streets, Wilmington 98, Delaware, V.St.A.

Schmiegsames, wasserdampfdurchlässiges flächiges Gebilde
und Verfahren zur Herstellung desselben.

Zusatz zum Patent (Patentanmeldung P 23 077 IVc/8 1)

Gegenstand des Patents (Patentanmeldung P 23 077
IVc/8 1) ist ein neues faseriges flächenhaftes Gebilde, wel-
ches eine einzigartige Kombination von Eigenschaften, darun-
ter auch Biegsamkeit und Wasserdampfdurchlässigkeit, aufweist,
sowie ein Verfahren zur Herstellung desselben.

Die vorliegende Erfindung betrifft weitere besondere faser-
artige flächenhafte Gebilde der gleichen Gruppe, die dieselb-
ne Kombination von Eigenschaften, z.B. G schmeidigkeit und
Wasserdampfdurchlässigkeit, besitzen. Insbesondere wurde ge-

- 1 -
BAD ORIGINAL

funden, dass geschm idig , wass rdampfdurchlässig flächenhafte Gebilde der im Hauptpatent beschriebenen Art auch aus Faservliesen hergestellt werden können, die um 80 bis 90 % ihrer ursprünglichen planaren Fläche geschrumpft sind. Ferner kann man das Bindemittel in Mengen von 10 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel (das ist etwa 10 bis 235 % des Gewichts der Fasern) anwenden, während gemäss dem Hauptpatent das Bindemittel nur in Mengen von etwa 10 bis 47 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel (das ist etwa 10 bis 90 % des Gewichts der Fasern) angewandt wird.

Die Erfindung bezieht sich also auf ein biegsames, wasserdampfdurchlässiges flächiges Gebilde, gekennzeichnet durch ein Faservlies aus durch gegenseitiges Ineinandergreifen aneinander haftenden Fasern, welches in situ verkürzte Fasern enthält und um etwa 30 bis 90 % seiner ursprünglichen planaren Fläche geschrumpft ist, sowie ein polymeres Binde- oder Imprägniermittel von einem bei 5 %iger Dehnung gemessene Elastizitätsmodul von 0,35 bis 10,5 kg/cm², welches in einer Menge von 10 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel durch das gesamte Faservlies verteilt ist, wobei das flächige Gebilde eine Biegefestigkeit von etwa 0,07 bis 4,6 kg/cm² aufweist.

Obwohl die neue und charakteristische Schmiegsamkeit der erfindungsgemässen flächigen G bild gemäss der ASTM-Prüfnorm

BAD ORIGINAL

809812/1087

D. 1388-55T in mg.cm ausgedrückt werden kann, wird die Schmiegsamkeit vorzugsweise als Funktion der Dicke des flächigen Gebildes ausgedrückt. Demgemäss wird die Schmiegsamkeit der erfindungsgemässen Erzeugnisse nachstehend als Biegefestigkeit angegeben und aus dem in mg.cm angegebenen Wert für die Schmiegsamkeit berechnet, indem man diesen Wert durch die dritte Potenz der Dicke des Produktes dividiert und den Quotienten in den entsprechenden Masseinheiten ausdrückt.

Das schmiegsame, wasserdampfdurchlässige flächige Gut gemäss der Erfindung lässt sich aus den Fasern und Bindemitteln gemäss dem Hauptpatent herstellen. Man kann zwar zur Herstellung der erfindungsgemässen Produkte kontinuierliche Fäden verwenden; gewöhnlich verwendet man jedoch Fasern verschiedener Längen von etwa 1,3 bis 7,6 oder 10,2 cm; Längen von 2,5 bis 4,6 cm werden bevorzugt. Die Fasern werden zunächst zu einem mechanisch gebundenen, vorzugsweise genadelten Faservlies verarbeitet, welches dann um 30 bis 90 % seiner ursprünglichen planaren Fläche geschrumpft wird, indem man es z.B. mit heissem Wasser behandelt. Nicht-verkürzbare Fasern können mit verkürzbaren gemischt werden; es müssen jedoch auf alle Fälle genügend verkürzbare Fasern verwendet werden, um eine planare Schrumpfung des Vlieses um etwa 30 bis 90 % zu erzielen. Darauf verteilt man das Bindemittel durch das gesamte Faservlies in einer Menge von 10 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel. Das Bindemittel

liegt in einer Form vor, die derjenigen entspricht, in welcher der Elastizitätsmodul desselben bei 5 %iger Dehnung 0,35 bis 10,5 kg/cm² beträgt. Man erhält ein flächiges Gebilde von einer Biegefestigkeit von 0,07 bis 4,6 kg/cm².

Als polymere Bindemittel kann man die verschiedensten, im Hauptpatent angegebenen Stoffe verwenden, wie z.B. Butylkautschuk, Polychloropren, Mischpolymerisate von Butadien mit etwa 50 % oder weniger Styrol oder Acrylnitril und verschiedene Polymerisate von Acrylsäurealkylestern, die sich in einer Form in dem Faservlies niederschlagen lassen, die derjenigen entspricht, in welcher der Elastizitätsmodul bei 5 %iger Dehnung 0,35 bis 10,5 kg/cm² beträgt. Bevorzugt werden Polyurethanelastomere, die durch Kettenverlängerung des Umsetzungsproduktes mindestens eines Polyalkylenglykoläthers und mindestens eines organischen Diisocyanats mit Hilfe mindestens einer Verbindung entstehen, die zwei reaktionsfähige Wasserstoffatome an Aminostickstoffatome gebunden enthält. Polyalkylenglykoläther mit Molekulargewichten von 900 bis 3000 werden bevorzugt. Besonders bevorzugte Polyurethanelastomere sind Reaktionsprodukte von Polytetramethylenglykoläther oder Polypropylenglykoläther und Toluylen-2,4-diisocyanat, deren Kette durch Umsetzung mit Hydrazin verlängert ist.

Ebenso wie gemäß dem Hauptpatent kann auch nach vorliegender

FFD-6450

Erfindung das Bindemittel 1 in das g bunden , v rg schrumpft Faservlies in Form einer Lösung oder einer wässrigen Dispersion oder z.B. als trockenes Pulver oder Fibrillenaufschlämmung eingeführt werden. Im Falle der bevorzugten Polyurethan-elastomeren wird das Bindemittel vorzugsweise in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, wie N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Tetramethylharnstoff, N,N-Dimethylacetamid oder Gemischen derselben, gelöst. Das Vlies wird mit der Lösung getränkt, dann mit Wasser gewaschen, um praktisch alles Lösungsmittel zu entfernen und das Imprägniermittel gleichmässig durch das ganze Vlies hindurch zu koagulieren, und schliesslich getrocknet, was gewöhnlich bei höherer Temperatur erfolgt.

Man kann sich auch verschiedener, im Hauptpatent beschriebener Hilfverfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen Erzeugnisse bedienen. Das Produkt kann z.B. geschwabbelt werden, um die Oberfläche flaumfederartig aufzurauen und ein wildlederähnliches Erzeugnis zu gewinnen. Ebenso können die Produkte gefärbt und mit Oberflächenüberzügen versehen werden.

Die erfindungsgemässen Erzeugnisse können verschiedene Dicken aufweisen, z.B. von 0,0125 bis 0,25 cm, und eignen sich zur Herstellung von Bekleidungsstücken jeder Art, Oberleder für Wildlederschuhe, ferner als Futter und Füllungen sowie für andere, im Hauptpatent angegebenen Verwendungszwecke.

FFD-645C

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ihren Umfang jedoch nicht einschränken. Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

9 Teile Polyäthylenterephthalatfasern vom Titer 0,5 den und einer Länge von 4 cm, welche zu einer Verkürzung um etwa 70 % ihrer Länge (gereckt) befähigt und mit einem kationischen Weichmacher behandelt worden sind, werden mit 1 Teil gekräuselten Stapelfasern aus Polyäthylenterephthalat vom Titer 1,5 den und einer Länge von 4 cm vermischt und durch Krempeln und Überkreuzlegen zu einem lockeren, nicht-gewebten Vlies verarbeitet. Das Vlies wird durch Nadelung zu einem gebundenen Vlies von einer Dichte von etwa $0,10 \text{ g/cm}^3$ verarbeitet. Dieses Vlies wird dann etwa 3 Minuten in Wasser von 79° getaucht, wodurch eine Schrumpfung um etwa 53 % an planarer Fläche erfolgt. Nach dem Schrumpfen wird das Wasser ablaufen gelassen und das Vlies auf 120° erhitzt, bis es praktisch trocken ist. Das geschrumpfte und getrocknete Vlies hat eine Dichte von etwa $0,13 \text{ g/cm}^3$.

Das getrocknete Vlies wird mit einer 15 %igen Lösung eines Polyurethanelastomeren in N,N-Dimethylformamid getränkt, das gemäß Beispiel 1 des Hauptpatents durch Umsetzung von Poly-tetramethyl nglykoläther vom Molekulargewicht von 1000 und Toluylen-2,4-diisocyanat, Decken mit Methyl n-bis-(4-phenyl-

EAD ORIGINAL

809812/1087

FFD-645C

isocyanat) und Kettenverlängerung mit Hydrazinhydrat hergestellt ist. Nach Entfernung des überschüssigen Imprägniermittels von der Oberfläche des Vlieses auf der Quetschwalze wird das getränkte Vlies in Wasser von 24° getaucht, bis das Bindemittel durch das ganze Vlies hindurch koaguliert ist. Das so erhaltene flächige Gebilde wird zwischen Wringwalzen hindurchgeführt, die möglichst viel Wasser und Lösungsmittel aus dem Vlies ausdrücken, ohne das Vlies zu zerdrücken oder anderweitig zu schädigen. Nach dem Durchgang durch die Wringwalzen wird das Produkt mit Wasser gewaschen, bis es praktisch frei von Lösungsmitteln und Bindemittel ist. Hierauf wird das getränkte Vlies auf Trommeln, die auf 135° beheizt sind, getrocknet und geglättet. Man erhält ein flächiges Gebilde von einer Dichte von etwa 0,3 bis 0,35 g/cm³ und einem Bindemittelgehalt von 60 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel.

Schliesslich wird die Oberfläche des Erzeugnisses durch Schwabbeln flaumfederartig aufgeraut, leicht gebürstet und das Produkt gefärbt. Man erhält ein wasserdampfdurchlässiges, wildlederartiges Produkt mit folgenden Eigenschaften:

Bindemittelmenge, bezogen auf Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel	60 %
Quadratmetergewicht	305 bis 340 g/m ²
Dicke	0,1 cm
Dichte	0,30 bis 0,35 g/cm ³
Biegefestigkeit (Cantilever-Test gemäss ASTM-Prüfnorm D 1388-55T)	0,42 bis 0,56 kg/cm ² .

Ein 0,025 cm starker Film des Bindemittels wird hergestellt, indem man die oben beschriebene, zum Tränken des Vlieses dienende Lösung auf eine Glasplatte aufträgt und die Glasplatte, bevor eine nennenswerte Lösungsmittelmenge verdunstet ist, mit dem darauf befindlichen Film etwa 30 Minuten in Wasser von 24° taucht, um das Polymere zu koagulieren und das Lösungsmittel zu extrahieren. Der von der Platte abgezogene Film wird dann im Ofen bei 120° getrocknet. Der getrocknete Film, der sich praktisch in der gleichen Form befindet wie das Bindemittel in dem erfindungsgemässen Produkt, besitzt einen Elastizitätsmodul von etwa 1,5 kg/cm² bei 5 %iger Dehnung.

Beispiel 2

Ein nicht-gewebtes, genadeltes Vlies aus Polyäthylenterephthalatfasern vom Titer 0,8 den, welches eine Dichte von etwa 0,10 g/cm³ aufweist, wird durch Eintauchen in heisses Wasser um etwa 85 % seiner Fläche geschrumpft, dann zu einem

FFD-6450

Produkt einer Dichte von etwa $0,18 \text{ g/cm}^3$ getrocknet und mit einer 7,5 %igen Lösung des in Beispiel 1 beschriebenen Polyurethanelastomeren in N,N-Dimethylformamid getränkt, worauf das Imprägniermittel gemäss Beispiel 1 koaguliert wird. Schliesslich wird das Produkt geschwabbelt und gefärbt. Man erhält ein wasserdampfdurchlässiges, wildlederartiges Erzeugnis mit folgenden Eigenschaften:

Bindemittelmenge, bezogen auf Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel	26 %
Quadratmetergewicht	240 g/m^2
Dicke	0,1 cm
Dichte	$0,24 \text{ g/cm}^3$
Biegefestigkeit	0,42 bis $0,56 \text{ kg/cm}^2$.

Beispiel 2

Ein wasserdampfdurchlässiges Material für Oberleder von Wildlederschuhagen wird nach Beispiel 1 unter Verwendung von Polyäthylenterephthalatfäden vom Titer 0,8 den anstelle der Fasern vom Titer 0,5 den hergestellt. Zum Tränken dient in diesem Falle anstelle der 10 %igen Lösung des Polyurethanelastomeren eine 9,0 %ige Lösung eines Gemisches, bestehend zu 85 % aus dem Polyurethanelastomeren gemäss Beispiel 1 und zu 15 % aus Polyvinylchlorid in N,N-Dimethylformamid. Die planare Durchdringung des Vlieses von dem Tränken beträgt 65 % statt 55 %. Das Quadratmetergewicht des Vlieses beträgt 205 g/m^2 . Das Quadratmetergewicht des Bindemittels ist $1,15 \text{ g/m}^2$ für ein Ge-

BAG ORIGINAL

FFD-645C

samtquadratm t rg wicht von 320 g/m^2 . Das Produkt hat die folgenden Eigenschaften:

Bindemittelmenge, bezogen auf Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel	36 %
Quadratmetergewicht	320 g/m^2
Dicke	0,1 cm
Dichte	$0,32 \text{ g/cm}^3$
Biegefestigkeit	$3,1 \text{ kg/cm}^2$
Zugfestigkeit	$18,5 \text{ g/cm/g/m}^2$
Weiterreissfestigkeit	$4,2 \text{ g/g/m}^2$
Bruchdehnung	110,0 %.

Beispiel 4

Ein wasserdampfdurchlässiges Material für Oberleder von Wildlederschuhem wird nach Beispiel 1 unter Anwendung von Polyäthylenterephthalatfäden vom Titer 0,8 den anstelle der Fasern vom Titer 0,5 den hergestellt. Zum Tränken dient in diesem Falle anstelle der 15 %igen Lösung eine 10 %ige Lösung des Polyurethanelastomeren gemäss Beispiel 1 in N,N-Dimethylformamid. Die planare Schrumpfung des Vlieses vor dem Tränken beträgt 60 % statt 53 %. Das Quadratmetergewicht des Vlieses beträgt 247 g/m^2 und dasjenige des trockenen Imprägniermittels 81 g/m^2 für ein Gesamtquadratmetergewicht von 328 g/m^2 . Das Produkt hat die folgenden Eigenschaften:

Bindemittelmenge, bezogen auf
Gesamtgewicht von Fasern
und Bindemittel

25 %

Quadratmetergewicht

323 g/m²

Dicke

0,127 cm

Dichte

0,27 g/cm³

Biegefestigkeit

1,05 kg/cm²

Zugfestigkeit

15,9 g/cm/g/m²

Weiterreissfestigkeit

5,4 g/g/m²

Bruchdehnung

125 %.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Schmiegsames, wasserdampfdurchlässiges flächiges Gebilde nach Patent (Patentanmeldung P 23 077 IVc/8 1), gekennzeichnet durch ein Faservlies aus durch gegenseitiges Ineinandergreifen aneinander haftenden Fasern, welches in situ verkürzte Fasern enthält und um etwa 30 bis 90 % seiner ursprünglichen planaren Fläche geschrumpft ist, sowie ein polymeres Bindemittel von einem bei 5 %iger Dehnung gemessenen Elastizitätsmodul von etwa 0,35 bis 10,5 kg/cm², welches in einer Menge von 10 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel, durch das Faservlies verteilt ist, wobei das flächige Gebilde eine nach dem Cantilever-Test gemäss ASTM D 1388-55T bestimmte Biegefestigkeit von etwa 0,07 bis 4,6 kg/cm² aufweist.
2. Gebilde nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es das Bindemittel in einer Menge von etwa 47 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel, durch das Faservlies verteilt enthält.
3. Gebilde nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Vlies um 80 bis 90 % seiner planaren Fläche geschrumpft ist.
4. Verfahren zur Herstellung v n Gebilden nach Anspruch 1, da-

FPD-6450

durch gekennzeichnet, dass man durch mechanische Bindung von Fasern, die verkürzbare Fasern enthalten, ein Vlies herstellt, das Vlies einer Schrumpfbehandlung unterwirft, durch welche eine Schrumpfung der planaren Fläche um etwa 30 bis 90 % eintritt, und dann ein polymeres Bindemittel in einer Form, in der es einen bei 5 %iger Dehnung gemessenen Elastizitätsmodul von etwa 0,35 bis 10,5 kg/cm² besitzt, in einer Menge von etwa 10 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel, in dem geschrumpften Vlies verteilt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das geschrumpfte Vlies mit einer Lösung eines durch Kettenverlängerung des Reaktionsproduktes mindestens eine Polyalkylenglykolläthers und mindestens eines organischen Diisocyanats mit mindestens einer zwei reaktionsfähige Wasserstoffatome an Aminostickstoffatome gebunden enthaltenden Verbindung gewonnenen Produktes in einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel tränkt, das getränkte Vlies in Wasser hält, bis praktisch alles Lösungsmittel entfernt und das Bindemittel gleichmäßig durch das ganze Vlies hindurch koaguliert ist, und das Produkt trocknet.
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das geschrumpfte Vlies mit dem Bindemittel in einer Menge von 47 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtgewicht von Fasern und Bindemittel, tränkt.

1419149

14

FFD-645C

7. Verfahren nach Anspruch 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das mechanisch gebundene Faservlies um etwa 80 bis 90 % seiner planaren Fläche schrumpft.
-

